



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 103194437 A

(43) 申请公布日 2013. 07. 10

(21) 申请号 201310127588. 2

(22) 申请日 2013. 04. 12

(71) 申请人 北京工业大学

地址 100124 北京市朝阳区平乐园 100 号

(72) 发明人 杨宏 张长利 陶慕翔 吴宣  
顾运 杜强强 胡希佳 尚海源  
赵月兰 王玉洁 姚仁达

(74) 专利代理机构 北京思海天达知识产权代理  
有限公司 11203

代理人 张慧

(51) Int. Cl.

C12N 11/08 (2006. 01)

权利要求书1页 说明书3页

(54) 发明名称

一种聚乙烯醇 - 硼酸二次交联完成细菌固定化的方法

(57) 摘要

一种聚乙烯醇 - 硼酸二次交联完成细菌固定化的方法,属于水处理领域。将聚乙烯醇与细菌按比例进行混合后,置于饱和硼酸溶液中进行第一次交联固定,固定完成后,将上清液取出调 pH,利用调好 pH 的上清液对聚乙烯醇进行第二次交联固定,完成固定后将聚乙烯醇洗净即完成全部固定过程。本发明的优点是既大大降低了固定化过程对细菌的伤害又有效减少粘连和水溶膨胀的现象,为基于聚乙烯醇的生物活性填料和生物活性滤料的大规模工业化应用提供了条件。

1. 一种聚乙烯醇-硼酸二次交联完成细菌固定化的方法,其特征在于,包括以下步骤:

(1) 聚乙烯醇与细菌按比例混合

称取一定量的聚乙烯醇,加水后加热溶解,待冷却至室温后与细菌混合,搅拌均匀,聚乙烯醇质量浓度为8-10%,细菌质量浓度为1-4%,然后加入混合液质量2-4%的碳酸钙,最终得到聚乙烯醇包埋液;

(2) 聚乙烯醇与饱和硼酸溶液第一次交联

将步骤(1)与细菌混合好的聚乙烯醇包埋液或含有步骤(1)聚乙烯醇包埋液的成型填料置于饱和硼酸水溶液中,进行第一次交联固定,交联时间1-2h;

(3) 调节 pH

在第一次交联固定完成后,将上清液取出,调 pH 至 8-10;

(4) 聚乙烯醇与饱和硼酸溶液第二次交联

利用调好 pH 的上清液对聚乙烯醇进行第二次交联固定,交联时间 8-48h,完成第二次交联固定后,将聚乙烯醇洗净,即完成全部固定过程。

## 一种聚乙烯醇-硼酸二次交联完成细菌固定化的方法

### 技术领域

[0001] 本发明涉及水处理领域,特别涉及一种聚乙烯醇-硼酸二次交联完成细菌固定化的方法。

### 背景技术:

[0002] 传统的聚乙烯醇-硼酸交联细菌包埋方法是一种操作简单且成本低廉的固定方法,通过该方法交联制备的聚乙烯醇凝胶,水稳定性高,弹性好,使用寿命长。可是,固定后的颗粒吸水性强,在使用过程中会出现相互粘连,体积膨胀,水稳定性降低的问题,特别是在强烈水力搅拌的环境下,它的膨胀问题就会变得更加明显。聚乙烯醇颗粒的粘连膨胀问题是由于聚乙烯醇与硼酸交联反应时,硼酸中的3个羟基只有2个参与了反应,因此在脱水聚合反应后,凝胶颗粒中会残留有亲水性羟基,而聚乙烯醇中的羟基未完全与硼酸反应正是导致凝胶中含有残留羟基的原因。

[0003] 目前,针对聚乙烯醇-硼酸法的缺点,很多研究者通过加入添加剂改善聚乙烯醇固定后的效果。做法是通过在聚乙烯醇与硼酸的交联过程中引入丙烯酰胺聚合反应从而达到改善水溶性膨胀的目的。但是单体丙烯酰胺具有一定的毒性,且制备方法也十分复杂。也有学者通过向聚乙烯醇中加入活性炭,高岭土,海藻酸钠等物质对聚乙烯醇进行改性,这些添加剂对于解决溶胀问题也有着一定的作用。但是由于向聚乙烯醇中加入添加剂不能从根本上取代导致颗粒粘连膨胀的亲水性羟基,所以添加剂的加入对改善聚乙烯醇颗粒的粘连膨胀的效果是有限的。因此对聚乙烯醇-硼酸法的改进研究不仅需要加入添加剂更需要通过交联剂的优化组合减少或除去聚乙烯醇颗粒内部的残留羟基。

### 发明内容:

[0004] 为了解决上述问题,本发明的目的在于利用二次交联调pH的方法解决聚乙烯醇-硼酸法所制备的颗粒相互粘连,体积膨胀,水稳定性降低和细菌保护等问题。

[0005] 通过在第二次交联过程中,调节pH到弱碱性环境,使得硼酸以硼酸盐的形式存在,减少了聚乙烯醇表面的羟基。因此经过硼酸强化后的聚乙烯醇在使用过程中,粘连,水溶膨胀性都大大降低。与此同时,硼酸以硼酸盐的形式存在也可降低对细菌的伤害。

[0006] 本发明的技术方案,包括以下步骤:

[0007] (1) 聚乙烯醇与细菌按比例混合

[0008] 称取一定量的聚乙烯醇,加水后加热溶解,待冷却至室温后与细菌混合,搅拌均匀,聚乙烯醇质量浓度为8-10%,细菌质量浓度为1-4%,然后加入混合液质量2-4%的碳酸钙,最终得到聚乙烯醇包埋液;

[0009] (2) 聚乙烯醇与饱和硼酸溶液第一次交联

[0010] 将步骤(1)与细菌混合好的聚乙烯醇包埋液或含有步骤(1)聚乙烯醇包埋液的成型填料置于饱和硼酸水溶液中,进行第一次交联固定,交联时间1-2h;

[0011] (3) 调节pH

[0012] 在第一次交联固定完成后,将上清液取出,调 pH 至 8-10;

[0013] (4) 聚乙烯醇与饱和硼酸溶液第二次交联

[0014] 利用调好 pH 的上清液对聚乙烯醇进行第二次交联固定,交联时间 8-48h,完成第二次交联固定后,将聚乙烯醇洗净,即完成全部固定过程。

[0015] 细菌经包埋后形成的包埋体,具备较强的机械强度、适宜的孔隙率、较好的透水性;细菌包埋过程中的化学过程对细菌损害最小,这些是细菌包埋技术所一直追求的目标。本发明的核心是针对细菌包埋体内部实行快速交联,缩短极端条件作用时间。外部通过 pH 调整改变极端环境进一步的固化作用减小包埋体羟基,用以避免包埋体颗粒之间的交联。其特征在于具体步骤如下:将聚乙烯醇与细菌按比例进行混合后,置于饱和硼酸溶液中进行第一次交联固定,固定完成后,将上清液取出调 pH,利用调好 pH 的上清液对聚乙烯醇进行第二次交联固定,完成固定后将聚乙烯醇洗净即完成全部固定过程。

[0016] 本发明的优点:1、分步交联法可通过在第二次交联过程中调节 pH 到弱碱性环境,使得硼酸以硼酸盐的形式存在,减少聚乙烯醇表面的羟基,从而使经过硼酸强化后的聚乙烯醇在使用过程中,粘连和水溶膨胀的现象都大大减少。2、在弱碱性条件下,硼酸以硼酸盐的形式存在可大大降低交联固定过程对细菌的伤害。3、改进后的聚乙烯醇-硼酸法所交联制备出的聚乙烯醇凝胶水稳定性高,弹性好,使用寿命长,将其应用于生物活性填料和生物活性滤料时可解决粘连和水溶膨胀的问题,改进后的方法操作简单且成本低廉,利于工业化生产,具有较好的社会、经济效益,利于推广。

## 具体实施方式

[0017] 下面结合实施案例对本发明作进一步具体的描述,但本发明的实施方式不限于此。

[0018] 实施例 1

[0019] (1) 填料载体的选取和处理

[0020] 选取石英砂或沸石作为细菌填料载体,通过筛分筛选保留粒径为 0.8-1.0mm 的填料载体,用细菌液体培养基浸泡 3 天后取出,放入 60℃ 恒温烘箱中烘干,保证填料载体表面不潮湿,将烘干的填料载体取出 10L 冷却至常温备用。

[0021] (2) 细菌包埋液的获取

[0022] 称取 80g 聚乙烯醇,加适量水后加热溶解,待冷却至室温后与 50ml 细菌浓缩液混合,加入 40g 碳酸钙,搅拌均匀后制成 1L 细菌包埋液。

[0023] (3) 细菌包埋液与填料载体的混合

[0024] 将细菌包埋液分批少量倒入已经准备好的填料载体中,在倒入每批细菌包埋液的过程中都应进行充分的搅拌,混合均匀后再倒入下一批细菌包埋液直至全部包埋液与填料载体混合均匀,制成聚乙烯醇包埋填料。

[0025] (4) 聚乙烯醇包埋填料与饱和硼酸溶液第一次交联

[0026] 将聚乙烯醇包埋填料置于饱和硼酸中,进行第一次交联固定,交联时间为 1.5h。

[0027] (5) 调节 pH

[0028] 在第一次交联固定完成后,将上清液取出,调 pH 至 9。

[0029] (6) 聚乙烯醇包埋填料与饱和硼酸溶液第二次交联

[0030] 利用调好 pH 的上清液对聚乙烯醇进行第二次交联固定, 交联时间为 10h。完成第二次交联固定后, 将聚乙烯醇包埋填料用不含氯的清水清洗 3 次, 即完成全部固定过程。

[0031] 通过以上方法制备的铁、锰氧化细菌(以石英砂作为包埋载体), 硫酸盐还原菌(以沸石作为包埋载体)和  $\text{As}^{3+}$  氧化细菌(以石英砂作为包埋载体)生物活性填料的运行性能如下:

[0032] ①铁、锰氧化细菌

[0033] 用铁、锰氧化细菌和石英砂制备的生物活性填料, 在二次交联完成细菌固定化的方法中聚乙烯醇质量浓度为 8%, 细菌质量浓度为 1%, 碳酸钙的用量为混合液质量 4%, 在处理含铁锰地下水的研究中, 完全形成了铁锰氧化细菌制备生物活性载体填料的能力, 由该填料构建的地下水生物除铁除锰滤池, 滤速可以达到 19m/h, 锰含量为 5mg/L 的原水, 处理后出水小于 0.05mg/L 或痕量。

[0034] ②硫酸盐还原菌

[0035] 用硫酸盐还原菌和沸石制备的生物活性填料, 在二次交联完成细菌固定化的方法中聚乙烯醇质量浓度为 9%, 细菌质量浓度为 2%, 碳酸钙的用量为混合液质量 4%, 在处理含镉废水的研究中, 原水镉含量 5mg/L, 出水镉含量小于 0.1mg/L 或痕量。该活性填料对于废水中的多种重金属离子都能够形成较好的去除能力。

[0036] ③  $\text{As}^{3+}$  氧化细菌

[0037] 用  $\text{As}^{3+}$  氧化细菌和石英砂制备的生物氧化活性填料, 在二次交联完成细菌固定化的方法中聚乙烯醇质量浓度为 8%, 细菌质量浓度为 1%, 碳酸钙的用量为混合液质量 4%, 能够实现将  $\text{As}^{3+}$  氧化成  $\text{As}^{5+}$ , 氧化效率目前达到  $30.113\text{g}/\text{m}^2 \cdot \text{h}$ 。